

酸化鉄系 가스센서

朴 順 子

서울대학교 工科大学 無機材料工學科

I. 序 論

최근 일반가정에 가스機器가 많이 보급되고 또 주택 구조가 氣密化됨에 따라 가스폭팔사고가 빈번히 일어나고 있으며, 또한 일반사회 및 산업계에서도 防災 및 環境安全面에서 가스센서에 대한 인식이 크게 늘어나고 있다.

가스센서란 氣體(대개는 공기)중에 포함되어 있는 어떤 특정 성분가스(被檢가스)에 작용하여 이에 의해서 생기는 물리적 혹은 화학적 효과를 전기신호로 檢出 혹은 定量하는 디바이스(device)를 말한다. 기능적으로는 피검가스와 물리적 혹은 화학적으로 작용하는 부분(센서素子라고 함)과 이를 전기신호로 끄집어내는 회로부분으로 구성되고 있다.

가스센서는 크게 半導體 가스센서와 接觸燃燒式 가스센서로 분류한다. 접촉연소식 가스센서는 오래전부터 사용되고 있었던 것으로 白金등의 금속선 코일을 酸化觸媒속에 埋設시킨 것으로 可燃性 가스가 白金族系の 촉매위에서 접촉적으로 연소되고 이 때 발생하는 열에 의해 촉매속에 매몰된 백금선의 抵抗이 변화하며 이를

브릿지회로로 검출하는 것이다.

반도체 가스센서는 SnO₂, ZnO 등의 산화물반도체가 어떤 종류의 가스와 접촉할 때 전기저항이나 일함수(work function) 등의 물성이 변하는 성질을 이용한 것으로, 이에는 表面制御型과 벌크(bulk)制御型이 있다. γ-산화철계 가스센서는 바로 이 벌크제어형 반도체 가스센서로 분류된다.

또 산화철계 가스센서 소자가 동일한 반도체식 가스센서인 SnO₂나 ZnO 소자와 다른 점은 반도체가스센서에서 흔히 사용되고 있는 귀금속을 전혀 사용하지 않는 점이다. 산화철은 지금까지 磁性材料로서만 주목을 끌고 있었으나 최근 5~6년 사이에 γ-Fe₂O₃가, 또 그 뒤를 이어 α-Fe₂O₃도 가스에 대한 感應體로 주목을 받게 되었다.

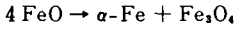
II. 철의 산화물

산화철에는 표 1에 표시한 바와 같이 α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, Fe₃O₄ 및 FeO 등이 있다. α형과 γ형은 같은 III족에 속하는 Al₂O₃와 마찬가지로 각기 코런덤

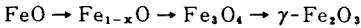
표 1. 철의 산화물

산 화 물	Fe _{α,γ} O (wüstite)	Fe ₃ O ₄ (magnetite)	γ-Fe ₂ O ₃ (maghemite)	α-Fe ₂ O ₃ (hematite)
구 조	NaCl-type (cubic)	Spinel (cubic)	Spinel (cubic)	Corundum (hexagonal)
결정전이 온도		T < 120°K orthorhombic	T > 640-900°K	
색	흑 색	흑 색	갈 색	적 갈 색
비 저항	≤ 10 ⁻³	≤ 10 ⁻³	≥ 10 ⁸	≥ 10 ⁸
자 성 (전이온도)	반강자성 (T _N = 198°K)	페리자성 (T _C = 848°K)	페리자성 (T _C = 858°K)	반강자성 (T _N = 965°K)
대표적인 제 법	수산화의 진공분해	Fe ₂ O ₃ 의 가열 (1400°C)	γ-FeOOH의 저온분해	수산화철의 고온소성

(corundum, hexagonal) 형과 스피넬 (spinel cubic) 형의 구조를 가지고 있다. FeO 는 $NaCl$ 형의 구조를 가지고 있으나 일반적으로 철이 부족한 不定比化合物 (nonstoichiometric compound) 이다. 이는 $570^{\circ}C$ 이하에서는 불안정하여 $\alpha-Fe$ 과 Fe_3O_4 로 분해한다.



FeO , Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ 의 산소이온은 모두 立方最密充填 (cubic closed packing)을 하고 있으며 다음과 같이 상상하면 이해하기 쉽다. 즉 32개의 O^{2-} 이온이 packed 입방체를 생각하고(그림 1) 이들 산소이온이 만드는 32개의 6配位자리(octa-hedral)에 Fe^{2+} 이온이 들어가면 FeO 의 定比化合物 (stoichiometric compound)이 얻어진다. 이 Fe^{2+} 이온의 일부를 빼내면서, 電氣의 中性을 유지하기 위하여 Fe^{2+} 이온의 일부가 Fe^{3+} 이온으로 치환하면, 格子常數의 감소가 수반되면서 순서적으로



의 구조를 얻을 수 있다.

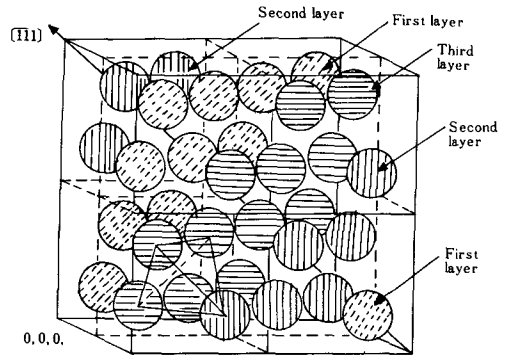
이상과 같은 철의 산화물중에서 가스센서와 관계가 있는 것은 Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ 및 $\alpha-Fe_2O_3$ 등이다.

1. Fe_3O_4

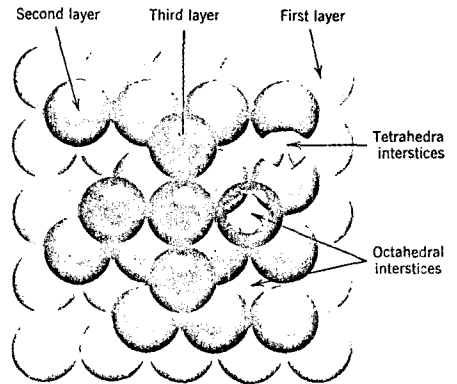
磁鉄鉱(magnetite, Fe_3O_4)은 지구상에 넓게 분포되어 있는 광물로 磁氣 (magnetism)의 발견으로도 유명하다. 어린이들이 砂鉄을 모아놓고 노는 것을 볼 수 있는데 이는 금속철이 아니고 바로 이 마그네타이트인 것이다. FeO 와 Fe_2O_3 가 1 : 1로 固溶한 산화물이라고 볼 수 있으며 이온結晶으로 분자식을 $Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}_2 O_4^{2-}$ 로 쓸 수 있듯이 2價와 3價의 철이 공존한다.

Fe_3O_4 는 페리磁性体(freri-magnetics)로 磁性窯業材料의 기본이 되는 물질이며 이와 같은 성질이 나타나는 것은 이 화합물이 逆스피넬이기 때문이다. 일반적으로 스피넬 構造를 가진 화합물을 $A^{2+}B^{3+}_2O_4^{2-}$ 로 표시하며 단위포(unit cell)내의 32개의 산소이온이 만드는 4 배위 자리(tetrahedral site)에 2가이온이 들어가고, 또 6 배위 자리에 3가이온이 들어간 것을 正스피넬(normal spinel)이라 한다.* (*스피넬 단위포 전체에 4 배위 자리는 8개, 6 배위 자리는 16개, 산소자리는 32개가 있다.) 한편 4 배위 자리에 3가이온의 반이 들어가고 6 배위 자리에 2가이온과 나머지 3가이온이 들어간 것이 逆스피넬 (inverse spinel)이다. 따라서 Fe_3O_4 에서는 Fe^{2+} 이온 전부와 Fe^{3+} 이온의 반이 6 배위 자리에 들어가서 전자의 스핀 (spin)이 서로 平行(parallel)하게 배열되고, 나머지 반의 Fe^{3+} 이온이 4 배위 자리에 들어가 6 배위 자리에 있는 철이온의 전자와 逆平行(anti-parallel)이 되는

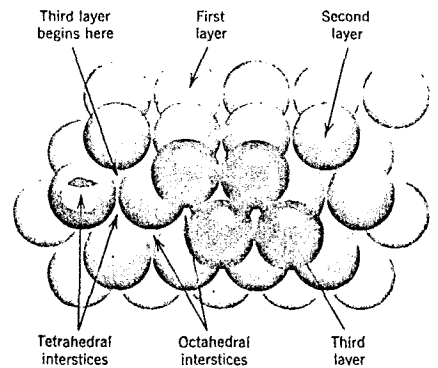
스핀배열을 하기 때문에 서로 相殺되어 Fe^{2+} 이온의 스핀 ($4\mu_B$)만이 남게 되어 페리자성체가 된다. 그림 1에 스피넬 구조의 산소이온 배열을 표시하였다. (a)는 단위포에 32개의 산소이온이 들어 차 있는 모습이고 (b)는 이를 (100)면에서, (c)는 (111)면에서 관찰한 것으로 금속이온이 들어갈 4 배위 자리와 6 배위 자리를 잘 볼 수 있다.



(a)



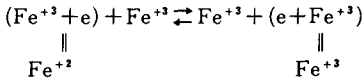
(b) (100)면에서



(c) (111)면에서

그림 1. 스피넬 구조의 산소이온의 배열

Fe₃O₄는 많은 산화물중에서 特異한 전기전도를 나타내는 것으로 주목되고 있다. 결정학적으로 等價(equivalent)인 자리에 있는 이온은 치환되어도 결정의 에너지는 변하지 않으나 Fe²⁺이온과 Fe³⁺이온이 치환되면 電荷가 이동하게 된다. 더우기 Fe²⁺이온은 Fe³⁺이온에 전자가 가해진 것이라고 생각할 수 있으므로 이 치환은 原子核의 이동없이 행해진다.



따라서 Fe₃O₄는 Fe³⁺ 이온만을 포함하고 있는 Fe₂O₃보다 훨씬 저항이 적으리라고 생각할 수 있으며, 실제로 Fe₂O₃가 絶緣体인데 반해 마그네타이트는 실온에서 2.5×10⁴Ω⁻¹cm⁻¹ 정도의 전도성을 가지고 있다.

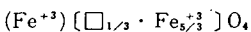
2. Fe₂O₃

Fe₂O₃에는 α형과 γ형이 있으며 α형이 安定相으로 코런덤형 결정구조로 철산화물 중에서 化學量論組成에서 벗어나는 정도가 가장 작다. 常压下에서 산소부족형으로 Fe₂O_{3-x}로 표기할 수 있는데 n형의 전도성을 나타내며 실온에서의 비저항은 철산화물중 가장 크며 10¹⁴Ω-cm 정도로 x에 대한 依存性은 매우 작다. 전기전도의 활성화에너지는 약 1.1eV로 FeO나 Fe₃O₄에 비해 훨씬 크다. 그러나 4價의 이온을 첨가하여 原子價 制御方式으로 Fe²⁺이온을 도입하면 전도성을 크게 증가시킬 수 있다. 예를 들어 1mol%의 TiO₂을 첨가하면 비저항을 수Ω-cm로 내릴 수 있다.

3. γ-Fe₂O₃

準安定相인 γ-Fe₂O₃는 스피넬 구조에서 6 배위 자리의 철이온의 일부가 빠진 구조를 하고 있으며 300~350℃로 가열하면 α-Fe₂O₃로 轉移하나 極微量의 不純物이온이나 Cl⁻이온 또는 H₂O에 의해 γ-Fe₂O₃의 구조가 安定化 된다는 여러 연구보고가 나와 있다!¹¹

γ-Fe₂O₃에서의 陽이온 분포는



여기서 () : 4 배위 자리

□ : 格子欠階(vacancy)

[] : 6 배위 자리

로 표시할 수 있다.

이들 산화철간의 차이점을 요약하면

- 1) 동일한 조성의 Fe₂O₃에서도 α형과 γ형에서는 그 磁氣의 性質이 크게 다르다.
- 2) 같은 스피넬 구조인 Fe₂O₃와 γ-Fe₂O₃에서는 그 電氣의 性質이 다르다.

3) Fe₃O₄와 α-Fe₂O₃에서는 자기적 성질과 전기적 성질이 모두 다르다.

γ-Fe₂O₃와 Fe₃O₄간에는 그림 2와 같은 可逆의 酸化還元 反應過程이 존재하며 또 양자의 전기저항값이 크게 차이나는 점이 γ-Fe₂O₃가 還元性가스 검출에 이용되는 원인이라고 할 수 있다.

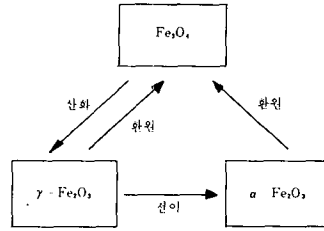


그림 2. 산화철의 산화, 환원 및 전이과정

III. γ-Fe₂O₃소결체 가스센서

1. 구조와 제법

일본 Matsushita전기주식회사에서 개발한 γ-Fe₂O₃ 가스센서의 구조를 그림 3에 나타내었다!¹² 이는 가스感應 燒結体, 이를 가열하는 히타 및 防爆豫防用의 넷드 등으로 구성되고 있다. 일반적으로 가스센서의 검출감도를 높이기 위해 감응체를 적당한 온도로 가열할 필요가 있는데 α-Fe₂O₃소결체인 경우 약 400℃로 가열하고 있다. 그림에 표시된 바와 같이 外熱形의 나선형 히타에 의해 가열된다.

2. γ-Fe₂O₃소결체의 제법

가스센서의 중심부가 되는 감응소결체의 제조 프로세

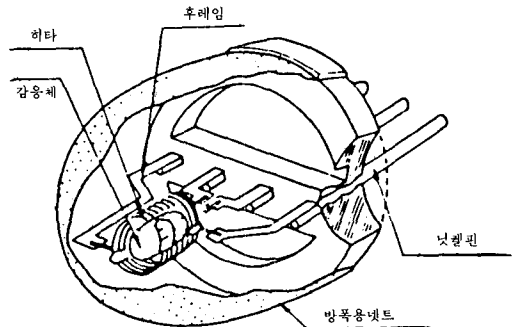
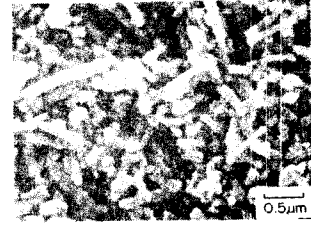
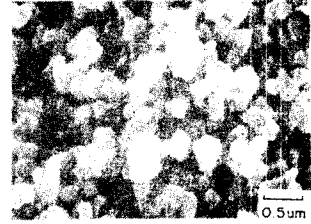


그림 3. γ-Fe₂O₃소결체형 가스센서의 구조

스는 그림 4 와 같다. 시판되고 있는 Fe_3O_4 針狀粉末 에 한 쌍의 백금전극을 매몰시켜 $\phi 5mm \times 3mm$ 의 원주 형으로 加圧成形한 후 眞空이나 非酸化性零阻氣에서 $700 \sim 800^\circ C$ 의 온도로 1 시간 정도 소성하여 Fe_3O_4 소결체를 만든다. 이 소결체를 $350 \sim 400^\circ C$ 에서 20 시간 정도 공기중에서 가열하여 서서히 酸化시키면 $\gamma-Fe_2O_3$ 소결체가 얻어진다. 이 소결체는 일반 세라믹스와는 달리 가스와 잘 반응을 일으킬 수 있도록 比表面積이 큰 多孔質소결체 이어야 하며 보통 입자의 크기가 $0.2 \sim 0.5 \mu m$ 이며 $60 \sim 70\%$ 의 기공율을 가진 미세구조를 하고 있다. 그림 5 에 $700^\circ C$ 와 $800^\circ C$ 에서 소결시킨 시편의 미세구조를 나타내었다.^[1] $700^\circ C$ 에서 소결한 시편은 원료분말의 침상을 거의 그대로 유지하고 있으며 기공율은 65.5% 이었다. 이에 비해 $800^\circ C$ 에서 소결한 시편에서는 거의 침상을 찾아 볼 수 없으며 粒成長도 크게 일어나고 있음을 볼 수 있고 기공율은 53.6% 이었다. 따라서 이 미세구조는 원료로 사용하는 Fe_3O_4 분말의 형상과 소성조건에 크게 좌우됨을 알 수 있다.



(a) $700^\circ C$ 소성



(b) $800^\circ C$ 소성

그림 5. $\gamma-Fe_2O_3$ 소결체의 미세구조

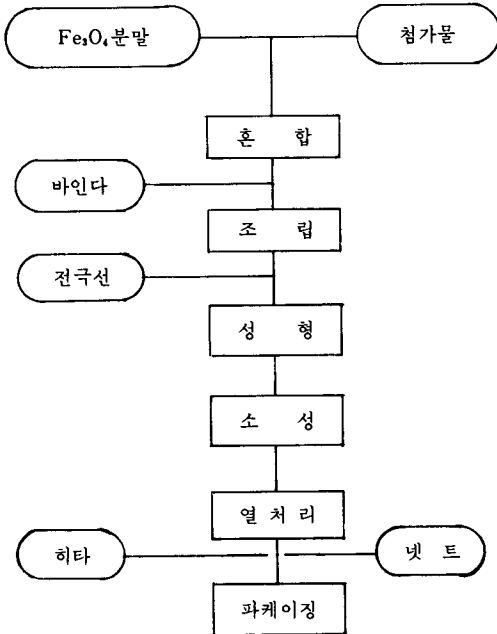
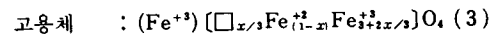
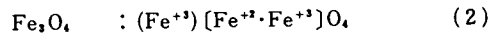
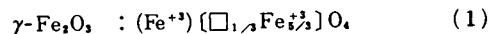


그림 4. $\gamma-Fe_2O_3$ 소결형 가스센서의 제조 공정도

3. $\gamma-Fe_2O_3$ 소결체의 가스感応性

$\gamma-Fe_2O_3$ 소결소자가 가스감응성을 나타내는 이유는 환원성 분위기에서 $\gamma-Fe_2O_3$ 의 일부가 마그네타이트로 환원되어 앞에 기술한 바와 같이 소자의 전기저항이

변하기 때문이다. 상온에서 電氣不導體로 알려진 $\gamma-Fe_2O_3$ 는 Fe_3O_4 와 같은 역스피넬이며 격자상수도 거의 비슷하기 때문에 가역적인 산화환원 반응이 쉽게 일어나며 또 連續完全固溶체를 형성한다. 이러한 고용체를 화학식으로 표시하면 아래와 같다.



x : 산화도

(3)식에서 x가 작을수록, 즉 Fe^{+2} 이온이 많을수록 이 고용체의 전도도가 커진다. (3)식에서 $x=0$ 인 경우는 (2)식의 Fe_3O_4 가 되며 $x=1$ 인 경우는 (1)식의 $\gamma-Fe_2O_3$ 가 된다. 따라서 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 가스 감응기구는 그림 2 에 표시한 바와 같이 $\gamma-Fe_2O_3$ 와 Fe_3O_4 간의 가역적 산화 환원반응으로 설명된다. 즉 감응체가 고온에서 환원성 가스에 접하였을 때 그 일부가 환원되어 (3)식으로 표시한 고용체가 형성되며 생성된 6 배위 자리에서 Fe^{+2} 이온과 Fe^{+3} 간의 전자교환에 의하여 전도도가 커진다. 환원성가스가 없어지면 Fe^{+2} 이온이 다시 산화되어 Fe^{+3} 이온이 되며 처음의 저항치로 되돌아 간다. 이 감응기구를 모델화^[2] 하면 그림 6 과 같다.

한편 Fe_3O_4 에서의 전기 전도도는 6 배위 자리의 Fe^{+2} 이온과 Fe^{+3} 이온의 電子交換이 일어날 수 있는 確率에 비례하며 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma = K(T) \cdot \frac{Fe_{O_{c_1}}^{2+} \cdot Fe_{O_{c_2}}^{2+}}{O^{-2}} \quad (4)$$

여기서 $Fe_{O_{c_1}}^{2+}$ 은 6 배위 자리에 위치하는 n개의 철이온이며 O^{-2} 는 산소로 6 배위 자리의 總數를 나타낸다. 따라서 $\gamma-Fe_2O_3$ 의 일부가 환원될 때 생겨나는 Fe^{2+} 이온이 소자의 전기저항을 감소시키며 이러한 전기저항의 변화로 가스의 존재여부를 검출할 수 있는 것이다. 가스감응성의 측정은 소결체가 주위에 부설된 히타에 의해 가열된 상태에서 피검가스와 반응하게 되며 이때 나타나는 저항치 변화를 백금전극으로 측정한다. $\gamma-Fe_2O_3$ 소결체의 대표적 가스감응 특성을 그림 7에 표시하였다. 이 그림에서 R_A 는 공기중에서의 센서의 저항치이며 대표적 가스에 대한 R_G (가스중에서의 센서의 저항치)의 농도의존성을 알 수 있다. 직선의 기울기로부터 이 센서는 LP가스의 주성분인 프로판, 이소프로판에 대한 감도가 가장 큼을 알 수 있다. 그림 8은 가스감응성을 작용온도를 파라메트로 하여 나타내었다. 이는 각각의 온도에 유지된 $\gamma-Fe_2O_3$ 소결체를 0.2vol. %의 $i-C_4H_{10}$ 을 포함한 공기중에 노출시켰을 때의 저항치의 변화를 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 200℃ 이상의 온도에서야 비로서 가역적인 저항변화를 나타내며 가스센서로서의 機能을 갖게 된다. 센서의 감도는 보통 공기중에서의 저항치 R_A 와 가스중에서의 저항치인 R_G 와의 비 R_A/R_G 로 나타내고 있는데 약 350℃ 부근에서 最大가 됨을 알 수 있다.

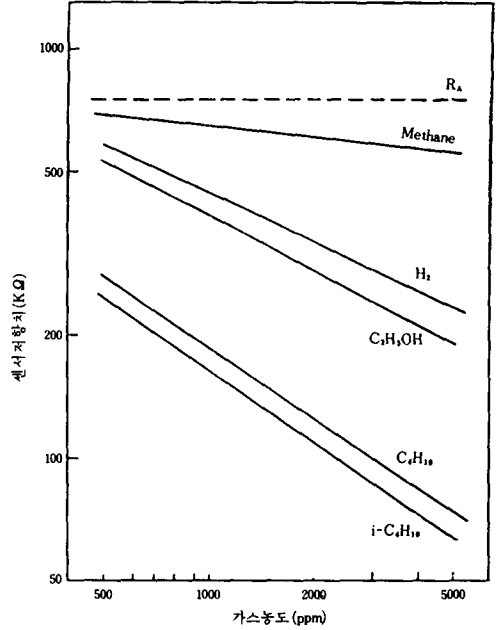


그림 7. 여러가지 가스에 대한 감응성

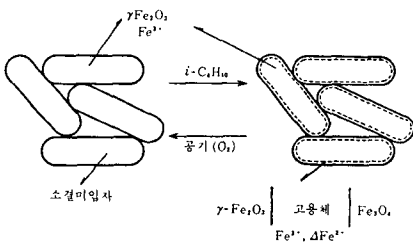


그림 6. $\gamma-Fe_2O_3$ 소결체의 가스 감응기구의 모델도

앞에 기술한 바와 같이 스피넬형 결정구조를 가진 $\gamma-Fe_2O_3$ 는 고온이 되면 코런덤형의 결정구조를 가진 $\alpha-Fe_2O_3$ 로 전이한다. 이 $\gamma-Fe_2O_3$ 와 $\alpha-Fe_2O_3$ 는 전기적 성질에서는 큰 차가 없으나 결정구조와 자기적 성질 및 가스감응성에서는 큰 차이를 나타낸다. 즉 $\gamma-Fe_2O_3$ 가 $\alpha-Fe_2O_3$ 로 전이하면 그림 9에서 나타낸 바와 같이 거의 가스감응성이 없어지게 된다.

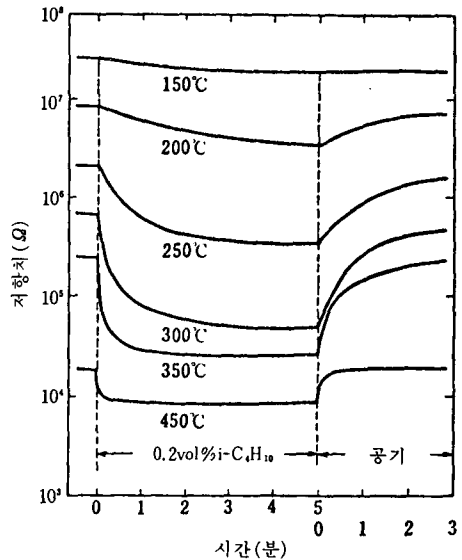


그림 8. $\gamma-Fe_2O_3$ 소결체의 $i-C_4H_{10}$ 에 대한 감응성과 복귀특성

이 그림의 $\alpha-Fe_2O_3$ 는 $\gamma-Fe_2O_3$ 소결체를 700℃에서 2시간 가열한 것이다. 이와 같이 $\alpha-Fe_2O_3$ 가 전혀 가스감응성을 나타내지 않는 것은 $\alpha-Fe_2O_3$ 로 전이시킬때

의 열처리에 의한 입성장과 기타 미세구조의 변화에 기인한 것이라고도 생각할 수 있다. 그러나 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 전이한 소결체를 다시 400°C 정도의 온도, 환원성 분위기에서 Fe_3O_4 로 強制還元시킨 후 다시 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 산화시키면 처음의 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 감응체로 되돌아 감을 볼 때 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 간에 나타나는 가스감응성의 차이는 바로 결정구조의 차, 즉 스피넬형인가 코린덤형인가의 차이에 의한 것이라 할 수 있다.

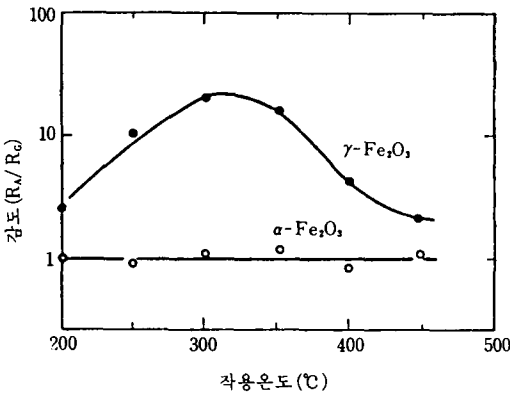


그림 9. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 가스감응성

따라서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로의 전이온도를 높이므로써 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소결체를 가스센서로 응용할 때의 信頼性을 높일 수 있다. 이를 위해서는 La_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 등을 첨가하여 전이온도의 상승과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 전이할 때의 활성화에너지의 증가를 피하고 있다. 이 결과 열적으로 상당히 안정한 가스센서가 실용화 되었다.

IV. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소결체의 가스感応性¹⁴⁾

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 전술한 바와 같이(그림 9) 보통 전혀 가스에 대하여 감응하지 않는다. 이는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정구조가 코린덤형으로 Fe_3O_4 와 연속고용체를 형성하지 않기 때문이라고 생각된다. 그러나 그림 2에 표시한 바와 같이 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 도 Fe_3O_4 로 환원 시킬 수는 있으므로 어떠한 방법으로든지 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 활성화시키면 가스감응성을 나타내리라는 생각에서 개발된 것이 고효성 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소결체 가스센서이다. 활성이 큰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 을 얻기 위하여 鐵塩으로부터 여러가지 濕式法으로 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 제조할 수 있다.

1. 黃酸이온의 효과

대표적인 네가지 철염을 원료로 하여 습식으로 조제

한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 시편 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 가압 성형한 후 650°C, 공기중에서 1시간 소성하여 만든 소결체의 가스감응성(작용온도 400°C)을 표 2에 표시하였다. 이 표에서 알 수 있는 것은 황산이온을 함유하고 있는 원료를 사용한 시편(Ⅲ과 Ⅳ)의 가스감응성이 월등히 양호하다는 것이다. 이상과 같이 다섯가지 감응체의 성분이 모두 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 임에도 불구하고 원료의 陰이온의 종류에 따라 가스감응성이 달라지는 것은 상당히 興味로운 일이다. 여러가지 현상을 분석, 검토한 결과 황산이온이 함유된 원료를 사용한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소결체에는 微量의 황산이온이 그대로 남아 있어서, 이것이 소결체 입자의 微細化, 非晶質化, 나아가서는 가스감응성에 본질적인 차이를 나타낸다고 생각할 수 있다.

표 2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소결체의 가스반응성과 원료와의 관계

원 료	R_A (k Ω)	감 도			
		R_A/R_C (0.5)			
		CH_4	C_2H_6	H_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
I : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	78	0.86	0.42	0.57	1.0
II : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	502	0.97	1.1	0.98	1.2
III : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1300	3.1	12	6.4	8.7
IV : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4050	3.0	11	6.8	8.8
V : Fe_2O_3 (시약)	1260	1.0	1.7	1.2	1.4

2. 添加物의 효과.

1 - 2에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 4가이온을 첨가하여 원자가 제어로 Fe^{2+} 이온을 생성시켜 전기전도성을 크게 할 수 있음을 기술한 바 있다. 4가이온의 첨가물로서 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, ZrOCl_2 및 SnCl_4 를 함유한 황산제 2 철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로부터 만든 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 가스감도(R_A/R_C)를 작용온도 400°C에서 비교한 것이 그림 10이다. 이 그림에서 시편 E는 황산염의 효과를 보기 위한 것으로 질산 제 2 철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)로부터 만든 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이다. 황산이온의 효과는 시편 A와 E를 비교함으로써, 첨가물의 효과는 시편 A, B, C 및 D를 비교함으로써 가스감응성의 우열을 알 수 있다. 그림 11에는 시편 A~E의 X선 회절도를 그 소결체의 비표면적의 값과 같이 표시하였다. 이 그림에서 황산이온이 들어가므로써 또 Ti^{4+} , Zr^{4+} , 및 Sn^{4+} 의 첨가에 의해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 특성피크가 넓어지고 있음을 알 수 있다.

또 SnO_2 가 들어간 시편 D에서는 SnO_2 의 피크가 나타나지 않을 정도로 SnO_2 의 微粒子化 혹은 非晶質化

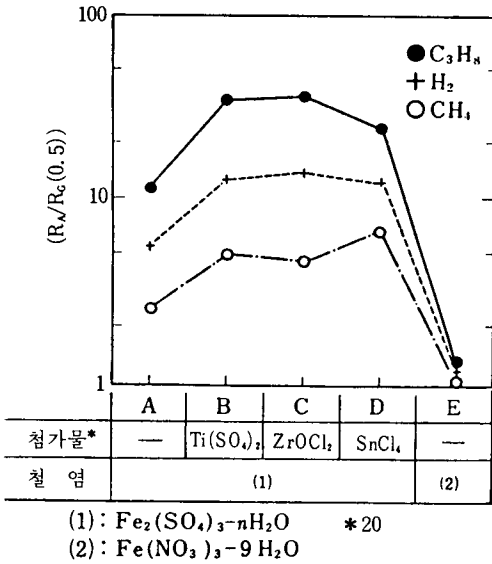
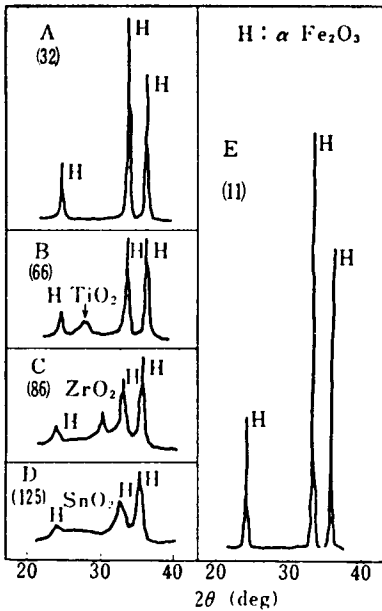


그림10. α-Fe₂O₃소결체의 가스감응성, 원료염 및 첨가물 의존성



() 내의 수자는 비표면적 m²/g

그림11. α-Fe₂O₃소결체의 X선 회절패턴과 비표면적

가 일어나고 있음을 알 수 있다. 즉 시편 E의 비표면적은 11m²/g, 황산이온이 들어간 시편 A는 32m²/g, 입자의 미세화가 가장 많이 일어났다고 볼 수 있는 시편 D는 125m²/g의 값을 보이고 있으므로 이 결과는 특성피크의 넓어지는 현상과 잘 일치하고 있다. 이와 같은 사실에서 Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ 혹은 Sn⁴⁺ 등의 첨가물이 결정화 및 소결을 억제하는 작용을 하고 있음을 추정할 수 있으며 이로써 多孔質體의 형성, 나아가서 가스감도에 기여하리라는 것을 기대할 수 있다. 현재 Sn⁴⁺을 첨가한 α-Fe₂O₃소결체는 都市가스용 센서로서 實用化되고 있으며 그 가스感應機構로서는 산화환원반응과 吸着効果의 두가지 모델로 생각할 필요가 있다고 제안되고 있다.

어찌하였든지 소결체를 가스감응체로 사용할 경우, 특히 그 미세구조가 가스感應性에 크게 영향을 미치고 있으므로 소결체의 微細構造制御가 대단히 중요함을 알 수 있다.

V. 結 論

γ-Fe₂O₃와 α-Fe₂O₃소결체의 가스감응성에 대하여 그 결정구조와 소결체의 미세구조에 중점을 두어 살펴 보았다. 양자가 모두 다공질의 소결체인 점은 공통된 사실이나, 같은 산화제 2철임에도 불구하고 가스감응성의 감응기구가 크게 차이나고 있음을 알 수 있다. 또 이는 다른 금속산화물에서는 찾아 볼 수 없는 특징이다. 가스센서의 가스감응기구가 高温에서의 燒結体表面粒子和 氣体の 복잡한 반응에 의한 것이므로 아직도 解明되어야 할 問題가 山積하고 있는 실정이다.

參 考 文 獻

[1] Tanabe et al ; 金屬酸化物과 複合酸化物, p. 251, 講談社(1984).
 [2] M. Matsuoka et al; γ-Fe₂O₃, Ceramic gas Sensor, Nat. Tech. Rep., 24 (no.3), 461 (1978).
 [3] 저자; 투고준비중
 [4] Y. Nakatani et al; Proceeding's of the International Meeting on Chemical Sensors, A116, p. 147 (1983). *

◆ 用 語 解 說 ◆

캡스ตัน (Capstan)

테이프 레코우더에 있어서 테이프를 일정한 속도로 구동하기 위해서 쓰이는 금속성 로울러를 말한다.